

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 410 899 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90420169.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C08J 3/03, C08L 83/04,
C08K 13/02, C09D 183/04**

(22) Date de dépôt: **03.04.90**

(30) Priorité: **29.06.89 FR 8909004**

(43) Date de publication de la demande:
30.01.91 Bulletin 91/05

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex(FR)

(72) Inventeur: **Feder, Michel**
35, Rue du Séminaire, Zillisheim
F-68720 Illfurth(FR)
Inventeur: **Jaubert, Jean-Pierre**
Fontaine Saint-Martin H2
F-95350 Saint-Brice-Sous-Forêt(FR)
Inventeur: **Pouchol, Jean-Marie**
53, Rue Villeroy
F-69006 Lyon(FR)

(74) Mandataire: **Seugnet, Jean Louis et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie Centre de Recherches des Carrières
B.P. 62
F-69192 Saint-Fons Cédex(FR)

(54) **Dispersion aqueuse à base d'huiles silicones et de (co)polymère organique réticulant en un élastomère par élimination de l'eau.**

(57) La présente invention concerne une dispersion aqueuse de silicone et d'un latex de polymère organique, réticulant en un élastomère par élimination de l'eau comportant :

- 100 parties d'une émulsion (A) du type huile-dans-eau d'un α, ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane, stabilisée par un tensio-actif anionique et/ou non-ionique,
- 2 à 80 parties d'une dispersion aqueuse (latex) d'un (co)polymère organique,
- 0,1 à 100 parties d'un agent de réticulation,
- 5 à 200 parties d'une charge minérale non siliceuse,
- éventuellement 0,01 à 3 parties d'un composé métallique catalytique de durcissement.

Utilisation des dispersions à la réalisation de joints élastomères silicones, en particulier pour le bâtiment.

EP 0 410 899 A1

DISPERSION AQUEUSE A BASE D'HUILES SILICONES ET DE (CO)POLYMERES ORGANIQUE RETICULANT EN UN ELASTOMERE PAR ELIMINATION DE L'EAU

La présente invention concerne une dispersion aqueuse à base de silicone et d'un latex de polymère organique pouvant réticuler en un élastomère par élimination de l'eau.

Les dispersions aqueuses à base de silicone, pouvant réticuler en un élastomère par élimination de l'eau et comportant :

- 6 - une émulsion (A) du type huile-dans-eau d'un α, ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane, stabilisée par un tensio-actif anionique et/ou non-ionique,
- un agent de réticulation,
- une charge minérale non siliceuse,
- un composé catalytique de durcissement,
- 10 sont connues.

L'émulsion de base comporte l'huile silicone réactive à extrémités silanols qui est généralement polymérisée en émulsion en suivant l'enseignement des brevets US-A-2 891 920, US-A-3 294 725 et US-A-3 360 491, c'est-à-dire en utilisant un tensio-actif anionique jouant également, de préférence, le rôle de catalyseur de polymérisation.

- 15 EP-A-327 321 enseigne une dispersion aqueuse du type ci-dessus, dont l'émulsion de base est un mélange d'une macro-émulsion d'huile réactive silicone et d'une micro-émulsion d'huile réactive silicone de granulométrie inférieure à 0,14 μ m. Une telle dispersion a le double inconvénient d'être coûteuse et de réticuler par évaporation d'eau en un élastomère présentant une adhérence sur support insuffisante et/ou des propriétés mécaniques médiocres.

- 20 Dans ce type général de dispersion aqueuse réticulant en un élastomère par élimination d'eau, la littérature enseigne la possibilité d'utiliser une grande diversité d'agents de réticulation de l'émulsion de base parmi lesquels on peut citer :

- de la silice colloïdale (US-A-3 294 725 et US-A-4 221 688),
- du silicate de soude (US-A-4 244 849),
- 25 - une silice amorphe en poudre (FR-A-2 463 163),
- une microémulsion de résine silsesquioxane (US-A-3 355 406),
- un silicate (EP-A-266 729, EP-A-332 544 et demande EP 89/4200567 déposée le 16 février 1989 au nom de la Demanderesse),
- une résine silicone réactive de faible masse moléculaire présentant des groupes alcoxy ou acyloxy (US-A-30 4 554 187),
- une résine silicone de haute masse moléculaire insoluble dans le toluène (EP-A-304 719),
- un polyalcoxyasilane, un polysilicate, un polyacyloxysilane ou un polycétiminoxysilane (US-A-3 294 725, US-A-4 584 341, US-A-4 618 642, US-A-4 608 412),
- un polyamino (ou amido)silane (demande FR-A-89/01 654 déposée le 3 février 1989 au nom de la Demanderesse),
- 35 - un polyalcénoxysilane (demande FR-A-88/13 618 déposée le 11 octobre 1988 au nom de la Demanderesse),
- une résine silicone hydroxylée présentant par molécule au moins deux motifs siloxy choisis parmi ceux de formules : $R_3SiO_{0,5}$ (M), R_2SiO (D), $RSiO_{0,5}$ (T) et SiO_2 (Q) (demande française FR-A-88/11 609 déposée le 40 31 août 1988 au nom de la Demanderesse).

Ces dispersions aqueuses sont généralement catalysées par un composé catalytique de durcissement qui est, de préférence, un sel d'étain, et qui peut être également l'association d'un sel d'étain et d'acide borique (US-A-4 883 985).

- 45 Ces dispersions aqueuses présentent toutefois de nombreux inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- une stabilité au stockage insuffisante,
- une adhérence médiocre sur de nombreux supports en particulier ceux utilisés dans l'industrie du bâtiment (verre, béton, métaux, acier, aluminium, revêtements épais en matière plastique telle que le PVC, pierres calcaires, etc),
- 50 - les peintures préparées à partir de ces dispersions aqueuses présentent un pouvoir liant et une résistance à l'abrasion, en particulier à l'abrasion humide, qui peuvent être insuffisants,
- les élastomères obtenus à partir de ces dispersions aqueuses par évaporation de l'eau présentent un retrait très important, associé à un module élastique (ME) et une résistance à la déchirure (R/D) trop faibles pour certaines applications.

- une trop forte viscosité des émulsions silicones à forts extraits secs nécessaires à la formulation de dispersions aqueuses chargées à faible extrait volumique.

Par ailleurs, les dispersions aqueuses latex de (co)polymère organique par exemple de (méth)acrylate d'alkyle et d'esters vinyliques d'acides monocarboxyliques, sont utilisés depuis longtemps comme peintures en revêtements minces ou en revêtements épais, en particulier dans l'industrie du bâtiment pour l'hydrofugation des façades, des toitures (roofing).

Ces dispersions aqueuses présentent généralement les inconvénients suivants :

- le revêtement formé présente une perméabilité aux gaz et en particulier, à la vapeur d'eau, insuffisante,
- la viscosité de la dispersion aqueuse est trop faible et son caractère filmogène peut être insuffisant,
- les revêtements obtenus sont trop sensibles à l'eau et insuffisamment hydrofuges,
- les revêtements obtenus sont sensibles au rayonnement actinique et en particulier aux U.V.

Des documents brevets enseignent déjà l'association de silicone et d'un latex organique :

- FR-A-2 526 033, US-A-4 012 355 et US-A-2 739 910 enseignent l'association de silicate et d'un latex d'un polymère organique,
- selon DE-A-2 355 813, le silicate peut être remplacé par une émulsion de résine silicone et selon CH-A-61 842 à la fois du silicate et une résine silicone sont associés à un copolymérisat d'acide acrylique.

Aucun de ces documents n'enseignent l'utilisation en outre d'une émulsion d'huile silicone à extrémités silanol, de charge non siliceuse et de catalyseurs de durcissement.

EP-A-246 537 décrit l'obtention sous forme de latex d'un matériau élastomère stratifié composé des trois éléments suivants :

- un noyau constitué de caoutchouc silicone réticulé,
- une première enveloppe constituée de caoutchouc acrylique réticulé, et
- une deuxième enveloppe obtenue par (co)polymérisation radicalaire de monomères capables de former une résine.

Un but de la présente invention est de proposer une dispersion aqueuse de silicone et d'un latex de polymère organique qui présente les avantages cumulés des dispersions aqueuses de silicone et de dispersions aqueuses de polymère organique avec, pour certaines propriétés, l'apparition d'un effet de synergie bénéfique.

Un autre but de la présente invention est de proposer une dispersion du type ci-dessus qui ne présente pas les inconvénients inhérents aux dispersions de silicone seules, ou de polymères organiques seuls, ces inconvénients pouvant subsister sous une forme atténuée, tolérable dans la plupart des utilisations de telles dispersions.

Un autre but de la présente invention est de proposer une dispersion du type ci-dessus présentant éventuellement après réticulation, à la fois les propriétés suivantes :

- une stabilité au stockage pendant au moins six mois, de préférence au moins un an,
- une viscosité du produit non chargé et du produit en cartouche convenable même pour des dispersions aqueuses présentant un extrait sec élevé supérieur à 75 %, ces dispersions conduisant à des élastomères à module peu élevé,
- une adhérence satisfaisante sur les supports les plus divers, pierre, béton, mortier, métaux, acier, aluminium, fibrociment, émaux, céramiques, matière plastique telle que le PVC,
- une viscosité convenable leur conférant une extrudabilité de la cartouche d'emballage et un caractère filmogène convenable,
- une résistance à l'abrasion, en particulier à l'abrasion humide, à l'humidité atmosphérique, aux rayonnements actiniques (lumière visible, U.V.) convenable,
- une bonne perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau,
- des propriétés mécaniques satisfaisantes, en particulier pour le module élastique et la résistance à la déchirure,
- un caractère hydrofuge satisfaisant.

Ces buts, et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet une dispersion aqueuse à base de silicone, réticulant en un élastomère par élimination de l'eau dans les conditions ambiantes, caractérisée en ce qu'elle comporte en poids :

- (A) : 100 parties d'une émulsion, du type huile-dans-l'eau d'un α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane, stabilisée par au moins un agent tensio-actif choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques et non-ioniques et leurs mélanges,
- (B) : 2 à 80 parties, de préférence 3 à 40, d'une dispersion aqueuse d'un (co)polymère organique présentant une taille de particules comprise entre 0,07 et 0,5 μm , de préférence entre 0,05 et 0,2 μm et un extrait sec compris entre 20 et 70 % en poids,
- (C) : une quantité efficace d'au moins un agent de réticulation,

(D) : 5 à 200 parties, de préférence 50 à 150, d'une charge minérale non siliceuse,

(E) : éventuellement 0,01 à 3 parties en poids d'un composé métallique catalytique de durcissement, ladite dispersion ayant une teneur en extrait sec d'au moins 40 %.

La dispersion aqueuse finale est préparée par simple mélange intime de tous ses constituants conduisant à une dispersion homogène, stable au stockage à l'abri de l'air.

- L'EMULSION (A) :

Les α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane doivent avoir une viscosité d'au moins 100 mPa.s à 25 °C, de préférence d'au moins 50 000 mPa.s.

C'est en effet pour des viscosités supérieures à 50 000 mPa.s que l'on obtient un élastomère présentant un ensemble de propriétés mécaniques convenables, en particulier concernant la dureté Shore A et l'allongement.

En outre plus la viscosité est élevée et plus les propriétés mécaniques se conservent lors du vieillissement de l'élastomère.

Les viscosités préférées pour la présente invention sont comprises entre 50 000 et 1 500 000 mPa.s à 25 °C.

Les radicaux organiques des α,ω -(dihydroxy)polydiorganopolysiloxanes sont des radicaux hydrocarbonés monovalents contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par des groupes cyano ou fluoro. Les substituants généralement utilisés du fait de leur disponibilité dans les produits industriels sont les radicaux méthyle, éthyle, propyle, phényle, vinyle et 3,3,3-trifluoropropyle. En général au moins 80 % en nombre de ces radicaux sont des radicaux méthyle.

Dans le cadre de la présente invention on préfère plus spécialement utiliser les α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxanes préparés par le procédé de polymérisation anionique décrit dans les brevets américains précités : US-A-2891 920 et surtout US-A-3 294 725 (cités comme référence). Le polymère obtenu est stabilisé anioniquement par un agent tensio-actif qui, conformément à l'enseignement de US-A-3 294 725 est de préférence le sel d'un métal alcalin d'un acide hydrocarboné aromatique sulfonique, l'acide libre jouant également le rôle de catalyseur de polymérisation.

Le catalyseur et l'agent tensio-actif préférés sont l'acide dodécylbenzènesulfonique et ses sels de métaux alcalins, en particulier son sel de sodium. On peut ajouter éventuellement d'autres agents tensio-actifs anioniques ou non-ioniques. Toutefois cet ajout n'est pas nécessaire car, conformément à l'enseignement de US-A-3 294 725, la quantité d'agent tensio-actif anionique résultant de la neutralisation de l'acide sulfonique est suffisante pour stabiliser l'émulsion de polymère. Cette quantité est généralement inférieure à 3 %, de préférence 1,5 % du poids de l'émulsion.

Ce procédé de polymérisation en émulsion est particulièrement intéressant car il permet d'obtenir directement l'émulsion (A). Par ailleurs ce procédé permet de pouvoir obtenir sans difficulté des émulsions (A) de α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane de très haute viscosité.

Pour préparer l'émulsion (A) on peut également partir d' α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane déjà polymérisé, puis le mettre en émulsion aqueuse en stabilisant les émulsions par un agent tensio-actif anionique et/ou non-ionique suivant un procédé bien connu de l'homme de métier et décrit en détail dans la littérature (voir par exemple les brevets FR-A-2 064 563, FR-A-2 094 322, FR-A-2 114 230 et EP-A-169 088).

Selon ce procédé, on mélange par simple agitation les polymères α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane avec l'agent tensio-actif anionique ou non-ionique, ce dernier pouvant être en solution aqueuse, à ajouter ensuite si nécessaire de l'eau et à transformer l'ensemble en une émulsion fine et homogène par passage dans un broyeur classique à colloïdes.

Par la suite le broyat obtenu est dilué par une quantité d'eau appropriée et on obtient ainsi une émulsion (A) stabilisée par un agent tensio-actif anionique ou non-ionique stable au stockage.

La quantité d'agent tensio-actif anionique et non-ionique utilisable est celle utilisée couramment pour la mise en oeuvre du procédé de mise en émulsion, en particulier ceux décrits dans les brevets précités et dans le brevet US-A-2 891 920.

Dans le cadre de la présente invention les agents tensio-actifs anioniques préférés sont le sel d'un métal alcalin d'un acide hydrocarboné aromatique sulfonique et les agents tensio-actifs non-ioniques préférés sont les alkylphénols polyoxyéthylénés. Ces agents tensio-actifs non-ioniques sont bien entendu les mêmes que ceux que l'on peut ajouter éventuellement aux émulsions (A) obtenues par polymérisation en émulsion comme indiqué plus haut.

L'émulsion (A) préparée par polymérisation en émulsion ou par mise en émulsion du polymère silicone

se présente sous la forme d'une émulsion huile dans l'eau et a, de préférence, une teneur en extrait sec supérieure à 45 % en poids.

5 - LA DISPERSION (B) :

C'est un "latex" formé d'une dispersion aqueuse de particules de polymères issus de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères organiques polymérisables. Ces monomères organiques sont de préférence choisis parmi :

- 10 - a) : les (méth)acrylate d'alkyle dont la partie alkyle comporte de préférence de 1 à 18 atomes de carbone, en particulier l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate de lauryle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate de (2 éthyl-2 hexyle), l'acrylate d'octyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de chloroéthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate de (diméthyl-3,3 butyle), le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de phényle, le chloroacrylate de butyle, le chloroacrylate de méthyle, le chloroacrylate d'éthyle, le chloroacrylate d'isopropyle, le chloroacrylate de cyclohexyle.
- b) : les esters α,β -éthyléniquement insaturés d'acides monocarboxyliques dont la partie acide est non polymérisable et dont la partie insaturée comporte de préférence de 2 à 14 atomes de carbone et la partie acide de 2 à 12 atomes de carbone, en particulier l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate d'allyle, le versatate® de vinyle (marque déposée pour des esters d'acides α -ramifiés en C₉-C₁₁), le laurate de vinyle, le benzoate de vinyle, le triméthylacétate de vinyle, le pivalate de vinyle et le trichloroacétate de vinyle.
- c) : les esters et les hémis-esters d'acides polycarboxyliques α,β -éthyléniquement insaturés ayant de 4 à 24 atomes de carbone, en particulier le fumarate de diméthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de méthyle et d'éthyle, le fumarate d'(éthyl-2 hexyle).
- d) : les halogénures vinyliques en particulier le chlorure de vinyle, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le fluorure de vinylidène.
- e) : les vinyl aromatiques présentant de préférence au plus 24 atomes de carbone et choisis en particulier parmi le styrène, l' α -méthylstyrène, le 4-méthylstyrène, le 2-méthylstyrène, le 3-méthylstyrène, le 4-méthoxystyrène, le 2-hydroxyméthylstyrène, le 4-éthylstyrène, le 4-éthoxystyrène, le 3,4-diméthylstyrène, le 2-chlorostyrène, le 3-chlorostyrène, le 4-chloro-3-méthylstyrène, le 4-tert-butylstyrène, le 4-dichlorostyrène, le 2,6-dichlorostyrène, le 2,5-difluorostyrène, et le 1-vinylnaphtalène.
- f) : les diènes aliphatiques conjugués présentant de préférence de 3 à 12 atomes de carbone, en particulier le 1,3-butadiène, l'isoprène et le 2-chloro-1,3-butadiène.
- g) : les nitriles α,β -éthyléniquement insaturés ayant de préférence de 3 à 6 atomes de carbone tels que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile.

Comme latex homopolymère on recommande les latex polystyrène et les latex polyacétate de vinyle.

- Comme dispersions (B) utilisables dans le cadre de la présente invention sont par exemples celles
- 40 contenant un copolymère obtenu par copolymérisation :
 - d'un monomère a) et d'un monomère b) tels que les copolymères du type acétate de vinyle/acrylate d'alkyle,
 - d'un monomère a), d'un monomère b) et d'un monomère c), comme par exemple un terpolymère du type acétate/acrylate/maléate,
 - 45 - d'un monomère b), d'un monomère d) et d'un monomère oléfinique, comme par exemple le terpolymère acétate/chlorure de vinyle/éthylène,
 - d'un monomère e) et d'un monomère a), parmi lesquels on recommande tout particulièrement les copolymères styrène/acrylate d'alkyle dont le rapport pondéral styrène/acrylate d'alkyle varie entre 30/70 et 70/30, d'un monomère e) et d'un acide carboxylique α,β -éthyléniquement insaturé ayant de préférence de 4 à 12 atomes de carbone incluant les acides mono et polycarboxyliques tels que les acides (méth)-acryliques, l'acide itaconique, l'acide maléique, l'acide fumarique tel que le copolymère styrène/acide méthacrylique,
 - d'un monomère e) d'un acide carboxylique α,ω -éthyléniquement insaturé mentionné ci-dessus et d'un monomère g) tels que les copolymères styrène/acrylonitrile/acide itaconique,
 - 50 - d'un monomère e) et d'un monomère f).

En plus des monomères principaux e) à g) ci-dessus mentionnés il est possible de copolymériser certains de ces monomères principaux avec jusqu'à 15 % en poids d'autres monomères à caractère ionique, en particulier :

- un monomère acide carboxylique α,β -éthyléniquement insaturé mentionné ci-dessus incluant les acides mono et polycarboxyliques (acide acrylique, méthacrylique, maléique, itaconique, fumarique,),
- un monomère éthylénique comportant des groupes amines secondaires, tertiaires ou quaternisées (vinyl-pyridines, diéthyl-aminoéthylméthacrylate,),
- 5 - un monomère éthylénique sulfoné (vinylsulfonate, styrène-sulfonate,),
- un monomère éthylénique Zwitterionique (acrylate de sulfopropyl-(diméthylamino-propyle) ou à caractère non-ionique en particulier:
- les amides d'acides carboxyliques insaturés (l'acrylamide, le méthacrylamide,),
- les esters de (méth)acrylates et d'alcools polyhydroxypropyles ou polyhydroxyéthylés.
- 10 La stabilisation des particules de polymère au sein des dispersions aqueuses est assurée soit par les comonomères cités ci-dessus à caractère ionique ou non-ionique, soit par des émulsifiants (tensio-actifs), de préférence non-ioniques tels que les alcools gras polyéthoxylés, les alkylphénolpolyéthoxylés et les acides gras polyéthoxylés, ou anioniques tels que les alkylsulfates, les alkylsulfonates, les alkylarylsulfonates (en particulier le dodécylbenzènesulfonate et les dialkylsulfosuccinates).
- 15 Les dispersions aqueuses de polymères organiques ci-dessus sont décrites en détail dans la littérature. Elles présentent dans le cadre de la présente invention un extrait sec compris généralement entre 20 et 70 % en poids et une taille de particules comprise entre 0,01 et 0,5 μm , de préférence entre 0,05 et 0,30 μm .
- Les dispersions aqueuses (B) dont la granulométrie est faible, inférieure à environ 0,15 μm permettent précisément d'augmenter la teneur en extrait sec des dispersions aqueuses en cartouche tout en
- 20 conservant une viscosité convenable. Ces dispersions aqueuses finales conduisent, après évaporation de l'eau, à des élastomères à bas module et à plus faible retrait volumique.
- Pour aboutir à un tel élastomère, la dispersion aqueuse selon l'invention, résultant du mélange de l'émulsion (A) et de la dispersion (B), présente de préférence :
- une granulométrie de particules "bipopulée", c'est-à-dire une première population de particules provenant
- 25 de préférence essentiellement de la dispersion (B) dont la granulométrie est comprise entre environ 0,01 μm et 0,15 μm , de préférence 0,10 μm et une deuxième population de particules provenant de préférence essentiellement de l'émulsion (A) et présentant une granulométrie comprise entre 0,15 μm et 100 μm , généralement entre 0,20 μm et 5 μm ,
- un extrait sec supérieur à 60 % en poids, de préférence supérieur à 70 % en poids,
- 30 - une viscosité à 25 °C inférieure à 50 000 mPa.s mesurée à un gradient de vitesse de $1.\text{s}^{-1}$, avant l'incorporation des charges (D), de façon à obtenir une dispersion finale qui puisse être extrudée facilement hors de la cartouche de stockage.
- Pour préparer de telles dispersions bipopulées, il est recommandé selon l'invention d'effectuer la polymérisation en émulsion de l'émulsion (A), en présence de la dispersion (B), dans le cas où cette
- 35 dispersion (B) présente un faible extrait sec compris par exemple entre 20 et 40 % en poids.
- Dans le cadre de la présente invention on peut utiliser des latex (dispersion B) filmogènes ou non-filmogènes.
- Par latex filmogène on entend un latex dont les particules de polymère coalescent pour former une pellicule à la température d'application de la dispersion finale. Cette température peut varier entre 5 et 45 °C. Elle se situe généralement autour de 20 °C. Réciproquement les latex non-filmogènes sont ceux dont
- 40 les particules de polymère subsistent en tant qu'entités discrètes dans le matériau final et ne coalescent pas à la température d'application de la dispersion finale, c'est-à-dire lors de l'évaporation de l'eau et sa transformation en élastomère.
- L'homme du métier sait préparer des latex filmogènes ou non-filmogènes (voir en particulier US-A-3
- 45 819 557 cité comme référence pour les latex non-filmogènes) en choisissant le ou les monomères, en adaptant le procédé de polymérisation en émulsion et en ajoutant éventuellement un solvant. Pour obtenir un latex non-filmogène il est généralement suffisant que le (co)polymère organique présente une température de transition vitreuse supérieure à la température de formation de l'élastomère à partir de la dispersion finale, c'est-à-dire supérieure à 45 °C. L'utilisation d'un latex filmogène est cependant préférée car on
- 50 aboutit à un élastomère ayant des propriétés de souplesse améliorées.

- L'AGENT DE RETICULATION (C) :

- 55 Cet agent de réticulation permet, lors de la réticulation de la dispersion aqueuse, de bâtir le réseau élastomère par des réactions de polycondensation entre les groupes réactifs de l'agent de réticulation et les extrémités silanol de l'huile silicone de l'émulsion (A).

Comme indiqué ci-dessus dans les documents brevets cités comme références, il existe de nombreux

agents de réticulation différents pouvant être utilisés seuls ou en mélange. Les quantités d'agents de réticulation à introduire dans la dispersion aqueuse dépendent précisément de la nature de l'agent de réticulation utilisé.

Par quantité efficace de (C) on entend une quantité qui permette d'aboutir à un élastomère.

5 On trouvera ci-dessous, à titre d'exemples, une liste d'agents de réticulation avec les quantités préconisées dans la dispersion finale, ces quantités étant exprimées en parties en poids pour 100 parties d'émulsion (A) :

- . 0,1 à 10 parties de silice colloïdale,
- . 0,5 à 10 parties de silicate de soude,
- 10 . 1 à 15 parties de silice en poudre choisie parmi les silices de pyrogénéation et les silices de précipitation,
- . 0,1 à 15 parties, de préférence 1 à 10 parties d'un organosilicate,
- . 1 à 100 parties d'une microémulsion de résine silsesquioxane selon l'enseignement combiné de US-A-3 355 406 et US-A-3 433 780,
- . 5 à 100 parties d'une résine silicone réactive de faible masse moléculaire présentant des groupes alcoxy et acyloxy,
- 15 . 5 à 100 parties d'une résine silicone de haute masse moléculaire insoluble dans le toluène,
- . 5 à 100 parties d'une résine silicone hydroxylée présentant par molécule, au moins 2 motifs différents choisis parmi ceux de formules : $R_3SiO_{0,5}$ (M), R_2SiO (D), $RSiO_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), R étant principalement un radical alkyle en C_1-C_6 , vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle et une teneur en poids en groupe hydroxyle
- 20 comprise entre 0,1 et 10 %. Parmi ces résines, introduites telles quelles ou sous la forme d'émulsions aqueuses, on peut citer les résines MQ, MDQ, TD et MTD,
- . 1 à 20 parties d'un silane de formule :



dans laquelle R est un radical organique monovalent, en particulier méthyle ou vinyle, a est 1 ou 0, X est un

25 groupe condensable et/ou hydrolysable choisi de préférence parmi les groupes alcoxy, acyloxy, cétiminoxy, alkylamino, amido et alcényloxy.

Dans le cas où X est un alcoxy, il est souhaitable d'ajouter comme stabilisant de l' amino-2 méthyl-2 propanol, conformément à l'enseignement de EP-A-259 734.

30

- LA CHARGE MINÉRALE NON SILICEUSE (D) :

Un autre constituant de la dispersion selon l'invention est l'addition de 5 à 200, de préférence de 10 à 150 parties d'une charge minérale semi-renforçante ou de bourrage (D).

35 Les charges (D) ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

Des exemples de charges (D) utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le borax hydraté, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte.

40

Ces charges (D) sont introduites dans l'émulsion sous forme de poudre sèche par exemple par simple mélange.

Selon une variante de l'invention, on a découvert que si la charge (D) n'est sensiblement constituée que d'une charge choisie parmi l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le borax hydraté selon une teneur de 5 à 200, de préférence de 50 à 150 parties pour 100 parties d'émulsion (A) on obtient un élastomère ayant une résistance à la flamme particulièrement élevée qui ne peut pas être obtenue avec les autres catégories de charge (D) précitées, en particulier avec l'oxyde d'aluminium ou alumine non hydratée. On peut également incorporer des fibres céramiques ou d'aramide selon l'enseignement de EP-A-212 827.

45

Selon une variante, on peut incorporer en outre, pour 100 parties d'émulsion (A) un additif silicié (F) choisi parmi du silicate de soude (0,3 à 30 parties), et une charge siliceuse renforçante ou semi-renforçante (1 à 100 parties), dans la mesure bien entendu où cet additif silicié n'a pas été déjà choisi comme agent de réticulation (C).

50

Ces charges siliceuses sont choisies parmi la silice colloïdale, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange. La silice de combustion est préférée. On peut toutefois utiliser également des charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées, du quartz broyé.

55

Pour 100 parties d'émulsion (A), la somme des parties de (D) + (F) doit être inférieure à 350 parties.

Les poudres de silice de combustion et de précipitation sont bien connues, elles sont utilisées en

particulier comme charges dans les compositions élastomère de silicone, vulcanisables à chaud en un caoutchouc de silicone. Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 150 et 350 m^2/g .

5 L'incorporation dans l'émulsion (A) de cet additif silicié (F), par tout moyen convenable, en particulier par agitation, augmente considérablement la viscosité de l'émulsion (A) qui présente alors un caractère pâteux.

On a en effet trouvé, conformément à la présente invention que l'addition de cet additif silicié (F), est suffisante pour conférer à l'émulsion un caractère "thixotrope" plus ou moins marqué. L'émulsion, extraite
10 par exemple d'une cartouche de stockage, adhère sans s'écouler sur un substrat même vertical et durcit en élastomère par évaporation de l'eau à température ambiante. On peut également obtenir une émulsion non coulante en utilisant comme charge (D) du carbonate de calcium dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 μm .

15

- LE COMPOSE METALLIQUE CATALYTIQUE DE DURCISSEMENT (E) :

Le composé (E), en particulier pour certains agents de réticulation (C) tel que le silicate, est facultatif, mais dans le cadre de la présente invention, il est recommandé d'utiliser (E).

20 Les composés catalytiques métalliques de durcissement (E) sont essentiellement les sels d'acides carboxyliques et les halogénures de métaux choisis parmi le plomb, le zinc, le zirconium, le titane, le fer, l'étain, le baryum, le calcium et le manganèse.

Le constituant (E) est de préférence un composé catalytique à l'étain, généralement un sel d'organoétain, introduit de préférence sous forme d'une émulsion aqueuse. Les sels d'organoétain utilisables sont
25 décrits, en particulier dans l'ouvrage de NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), page 337.

On peut également utiliser le produit de réaction d'un silicate d'alkyle ou d'un alkyltrialcoxysilane sur le diacétate de dibutylétain comme décrit dans le brevet belge BE-A-842 305.

Les sels d'étain préférés sont les bischélates d'étain (EP-A-147 323 et EP-A-235 049), les dicarboxylates de diorganoétain et en particulier les diversates de dibutyl- ou de dioctylétain (brevet britannique GB-A-1 289 900), le diacétate de dibutyl- ou de dioctylétain, le dilaurate de dibutyl- ou dioctylétain. On utilise
30 de 0,01 à 3, de préférence de 0,05 à 2 parties de sel d'organoétain pour 100 parties de (A).

Les dispersions aqueuses selon l'invention peuvent comporter en outre des additifs usuels tels que notamment des antifongiques, des antimousses, des antigels tels que l'éthylène glycol et le propylène
35 glycol, et des agents thixotropants tels que la carboxyméthylcellulose, la gomme xanthane et l'alcool polyvinylique, des agents dispersants (phosphates), des plastifiants (huiles silicones non réactives, plastifiants organiques tels que les alkylbenzènes de poids moléculaire supérieur à 200).

Pour préparer les dispersions aqueuses selon l'invention, il est recommandé d'ajouter sous agitation à température ambiante à l'émulsion (A), en premier lieu la dispersion (B) puis l'agent de réticulation (C)
40 éventuellement sous la forme d'une dispersion ou d'une émulsion aqueuse, ensuite le catalyseur métallique de durcissement (E) et enfin la charge minérale non siliceuse (D) et éventuellement l'additif silicié (F).

Le pH de la dispersion aqueuse peut être acide, neutre ou basique. Il est toutefois recommandé de régler le pH de la dispersion à une valeur comprise entre 8 et 13 au moyen d'une base minérale ou organique forte (triéthanolamine, soude, potasse).

45 La dispersion finale obtenue est homogénéisée puis dégazée et est ensuite conditionnée en emballage étanche à l'oxygène de l'air et à la vapeur d'eau.

Les constituants (A), (B), (C), (D) et (E) et éventuellement (F) sont mélangés en des quantités telles que l'émulsion finale présente une teneur en extrait sec supérieure à 40 %, de préférence supérieure à 60 %, mais généralement inférieure à 90 %. La zone de pH préférée est comprise entre 8 et 13.

50 Les dispersions selon l'invention peuvent être utilisées comme peinture réticulable en couche mince. Elles présentent alors, de préférence, un extrait sec compris entre 40 et 70 %.

Pour déterminer la teneur en extrait sec on place 2 g de dispersion dans une coupelle de pesage en aluminium et on la chauffe une heure à 150 °C dans un four à circulation d'air. Après refroidissement on pèse à nouveau la coupelle et on détermine le pourcentage de matière restante sur les 2 g initiaux qui
55 représente la teneur en extrait sec.

Selon une variante préférée, la dispersion selon l'invention après sa préparation subit une étape de maturation, à température ambiante, de quelques heures à quelques jours.

Cette étape de maturation consiste simplement à laisser reposer la dispersion à l'abri de l'oxygène de

l'air avant son utilisation.

Les dispersions selon l'invention peuvent être utilisées pour la réalisation de joints élastomères silicone, en particulier pour le bâtiment et comme revêtements hydrofuges de surfaces de bâtiment en contact avec les intempéries, à la dose par exemple de 20 à 100 g de dispersion par m² de surface à revêtir.

5 Ces dispersions sont également utilisables pour l'enrobage de divers principes actifs pharmaceutiques ou phytosanitaires formulés sous une forme solide (pastilles, tablettes, pilules, etc), pour l'enduction de bouchons de liège utilisés pour obturer les bouteilles de vins et de spiritueux, pour réaliser des revêtements d'objets culinaires et, de façon générale, d'objets en contact avec des aliments (par exemple des moules à pain).

10 Les techniques connues d'enrobage sont utilisables en particulier les techniques d'enduction au pinceau et au trempé (par immersion), les techniques de pulvérisation, les techniques d'enrobage en lit fluidisé et les techniques d'enduction par immersion.

Pour les revêtements de bouchons de liège, une technique recommandée est la technique au trempé qui consiste à immerger les bouchons dans la dispersion qui mouille la surface du bouchon, puis à évaporer l'eau.

15 Le revêtement obtenu représente 20 à 50 mg d'élastomère pour 100 cm² de surface de bouchon. Cette couche facilite le glissement du bouchon dans le goulot de la bouteille lors de l'embouteillage et évite le "coulage", c'est-à-dire des fuites de liquide entre le goulot et le bouchon.

Les dispersions selon l'invention sont utilisables également en cosmétologie dans le cas où leur pH est conforme à l'application particulière visée.

20 Ainsi les dispersions sont utilisables dans les compositions cosmétiques pour cheveux, notamment pour les permanentes en vue de créer un film élastomère poreux sur les cheveux selon l'enseignement de EP-A-240 349 et EP-A-240 350 cités comme référence.

Les dispersions sont également utilisables dans les compositions de crèmes de masques de beauté et également pour réaliser des dermocopies (reproduction du relief de la peau).

25 Enfin les dispersions selon l'invention sont utilisables comme compositions épilatoires en suivant l'enseignement de US-A-4 734 099 cité comme référence.

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, sauf mentions contraires, les pourcentages et parties sont en poids.

30 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

- EXEMPLE 1 :

35 On prépare une émulsion (A) en introduisant 1 000 g d'une huile α,ω -(dihydroxy)polydiméthylsiloxane de viscosité 100 mPa.s à 25 °C en présence de 30 g d'acide dodécylbenzène sulfonique et 50 g de Cémulsol®ON 10/20, commercialisée par la Société RHONE-POULENC, qui est un tensio-actif non ionique à savoir un composé polyoxyalkyléné à environ 10 motifs d'oxyde d'éthylène et 20 motifs d'oxyde de propylène.

40 On arrête la polymérisation en émulsion par neutralisation du catalyseur au moyen de 14,5 g de triéthanolamine, quand la viscosité de l'huile atteint 55 000 mPa.s à 25 °C.

L'émulsion (A) obtenue présente un extrait sec de 60 %.

On incorpore sous agitation pendant 10 minutes, pour chaque additif à 131 parties d'émulsion (A) :

45 - 40 parties d'un latex styrène/acrylate de butyle filmogène à température ambiante, commercialisé par RHONE-POULENC sous la marque RHODOPAS®DS910, ayant les caractéristiques suivantes :

Extrait sec : 50 %

pH : 8

viscosité Brookfield (500 tours/min) : 4 500 mPa.s

température minimum de formation de film : 16 °C

50 diamètre des particules : 0,1 µm

masse volumique de la dispersion : 1,032 g/cm³

masse volumique du polymère : 1,068 g/cm³

indice de réfraction du polymère à 25 °C : 1,532

- 7 parties d'une solution aqueuse de méthylsiliconate de potassium à 40 % d'extrait sec,

55 - 2,6 parties d'émulsion aqueuse à 37 % en poids de dilaurate de di n-octyl étain,

- 80 parties de CaCO₃ de précipitation, de granulométrie moyenne 70 nanomètres.

La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 70 % et un pH de 9.

Après 7 jours de stockage, on étend à la râcle la dispersion suivant une pellicule (film) de 2 mm

d'épaisseur qu'on laisse sécher pendant 10 jours à température ambiante (20 ° C).

Sur un premier lot de pellicules séchées, on mesure les propriétés mécaniques moyennes suivantes :

- la dureté Shore A (DSA) selon la norme ASTM-D-2240,
- la résistance à la rupture (R/R) selon la norme AFNOR-T-46 002 correspondant à la norme ASTM D 412,
- 5 EN MPa,
- l'allongement à la rupture (A/R) en % selon la norme AFNOR-T 46 002,
- le module élastique (ME) à 100 % d'allongement selon la norme AFNOR-T 46 002, en MPa.

Les propriétés mécaniques obtenues sont rassemblées dans le tableau 1 ci-après.

Pour apprécier l'adhérence, on dépose sur un support en verre ou en béton, un cordon de dispersion aqueuse de 4 mm d'épaisseur. Après 12 jours on apprécie l'adhérence de l'élastomère formé en tirant
10 manuellement sur le cordon.

Les adhésions ont été qualifiées de trois manières :

- bonne adhérence lorsque le cordon ne peut être décollé de son support (notée + +),
- adhérence moyenne lorsque le cordon est décollé difficilement et par petites surfaces (notée +),
- 15 - absence d'adhérence lorsque le cordon se décolle facilement (notée 0).

Les appréciations de l'adhésion sont rassemblées dans le tableau 1 ci-après.

- EXEMPLE COMPARATIF 2 :

20 On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que l'on part de 171 parties d'émulsion (A) sans incorporer les 40 parties de latex organique. La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 72 % et un pH de 9.

Les propriétés mécaniques et les appréciations de l'adhésion sont indiquées dans le tableau 1 ci-après.

25 Il apparaît que les compositions de l'invention présentent, par rapport au témoin de l'exemple comparatif 2, des propriétés mécaniques et d'adhésion améliorées.

TABLEAU 1

	EXEMPLE 1	EXEMPLE 2 COMPARATIF
	Parties en poids	Parties en poids
35		
- Emulsion (A)	131	171
- Latex organique	40	0
- Solution aqueuse à 40 % de méthylsiliconate de potassium	7	7
- Emulsion de dilaurate de dioctylétain	2,6	2,6
40 - CaCO ₃ précipité (Ø ≈ 70 nm)	80	80
- pH	9	9
- Dureté (Shore A)	40	23
- R/R (MPa)	1,23	1,02
- A/R (%)	381	639
45 - Module 100 % (MPa)	0,90	0,31
- Adhérence sur		
verre :	+	+
béton :	+ +	+

- EXEMPLE 3 : Préparation de deux dispersions silicones pour peintures (a₁) et (a₂) .

55 3.a₁. - Préparation de la dispersion (a₁) catalysée à l'étain :

On prépare une émulsion (A) en introduisant 1 000 g d'une huile α,ω-(dihydroxy)polydiméthylsiloxane

de viscosité 100 mPa.s à 25 °C en présence de 30 g d'acide dodécylbenzène sulfonique et 50 g de Cémulsol® ON 10/20 qui est un tensio-actif non ionique à savoir un polyoxyalkyléné à motifs d'oxyde d'éthylène et 20 motifs d'oxyde de propylène.

On arrête la polymérisation en émulsion par neutralisation du catalyseur au moyen de 14,5 g de triéthanolamine, quand la viscosité de l'huile atteint 900 000 mPa.s à 25 °C.

A 171 parties de l'émulsion (A) on ajoute 7 parties d'une solution de méthylsiliconate de potassium à 40 % d'extrait sec et 2,6 parties d'émulsion aqueuse à 37 % en poids de dilaurate de di n-octylétain. On obtient ainsi la dispersion (a₁).

10

3.a₂. - Préparation de la dispersion (a₂) catalysée :

On répète exactement le mode opératoire décrit en 3.a₁, sauf que l'on n'ajoute pas les 2,6 parties d'émulsion à l'étain.

15

- EXEMPLE 4 : Préparation d'une peinture mixte silicone/latex styrène/acrylique catalysée à l'étain :

On introduit successivement dans un malaxeur :

20

25

30

35

40

45

- eau :	10 parties
- hexamétaphosphate de sodium en solution aqueuse à 10 % :	2 parties
- gomme xanthane commercialisée par RHONE-POULENC sous l'appellation RHODOPOL® 23 en solution aqueuse à 0,4 % :	5 parties
- oxyde de titane commercialisé par RHONE-POULENC sous l'appellation REX® :	12,5 parties
- talc commercialisé par la Société "Les Talcs de Luzenac" sous l'appellation 2OMO® :	3,6 parties
- carbonate de calcium commercialisé par la Société OMYA sous l'appellation DURCAL® 5 :	14,5 parties
- sulfate de baryum commercialisé par la Société SCZ sous l'appellation RUTENIA® :	7 parties
- dispersion (a ₁) :	19,6 parties
- latex styrène/acrylique (RHODOPAS®DS910 utilisé à l'exemple 1) :	15,5 parties
- épaississant polyacrylate :	2 parties
On ajoute à la fin :	
- eau :	7,9 parties

On obtient ainsi une peinture mixte silicone/latex styrène/acrylique catalysée à l'étain.

50 - EXEMPLE COMPARATIF 5C : Préparation d'une peinture pure silicone :

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 4 sauf que l'on remplace les 15,5 parties de latex styrène/acrylique par 13,4 parties supplémentaires de dispersion silicone (a₁).

55

- EXEMPLE 6 : Préparation d'une peinture mixte silicone/latex styrène/acrylique non catalysée à l'étain :

Pour préparer cette peinture on répète exactement le mode opératoire de l'exemple 4 sauf que l'on

remplace les 19,6 parties de (a₁) par 19,6 parties de (a₂).

- EXEMPLE COMPARATIF 7C : Préparation d'une peinture pure silicone non catalysée à l'étain :

Pour préparer cette peinture on répète exactement le mode opératoire de l'exemple 6, sauf que l'on remplace des 15,5 parties de latex styrène/acrylique par 13,4 parties supplémentaires de dispersion silicone (a₂).

- EXEMPLE COMPARATIF 8C : Préparation d'une peinture pure latex styrène/acrylique :

Pour préparer cette peinture on répète exactement le mode opératoire de l'exemple 6 sauf que l'on remplace les 19,6 parties de dispersion (a₁) par 22,5 parties supplémentaires de latex styrène/acrylique DS910.

- EXEMPLE 9 : Evaluation de la perméabilité à la vapeur d'eau de pellicules de peintures séchées préparées selon le mode opératoire des exemples 4, 5C, 6, 7C et 8C :

On effectue des mesures de porosité à la vapeur d'eau en opérant conformément à la norme AFNOR NF T30 704.

Ces peintures (à rapport pondéral Pigment + charges sur liant d'environ 2/1) sont appliquées sur un support de fibrociment. On mesure toutes les 24 heures la perte de poids d'une coupelle en verre, (hauteur 80 mm, diamètre 170 mm) contenant une réserve d'eau et obturée par l'éprouvette peinte. L'ensemble est placé dans une enceinte maintenue à 23 °C.

Les porosités respectives P exprimées en g/m² pour 7 jours d'essai sont rassemblées dans le tableau 2 ci-après.

Du tableau 2 ci-après il apparaît que les peintures selon l'invention présentent une porosité voisine de la peinture 7C pure silicone.

- EXEMPLE 9 : Evaluation de la tenue à l'abrasion humide des peintures préparées selon le mode opératoire des exemples 4, 5C, 6, 7C et 8C :

On évalue cette tenue à l'abrasion humide selon la norme DIN 53778 dont le principe consiste à frotter une pellicule de peinture dotée de certaines salissures et lessivées avec une brosse en mouvement de va-et-vient sous certaines conditions.

La tenue à l'abrasion humide est appréciée par le nombre N de cycles accomplis par la brosse pour diminuer de 50 % l'épaisseur de la couche de peinture.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2 ci-après d'où il ressort que les peintures selon l'invention présentent une résistance à l'abrasion humide très supérieure aux peintures tout silicone des exemples 5C et 7C.

TABLEAU 2

EXEMPLE	4	5C	6	7C	8C
POROSITE g/m ²	290	350	310	370	210
N	900	150	500	50	> 10 000

- EXEMPLE 10 :

On prépare une émulsion (A) en introduisant 1 000 g d'une huile α,ω -(dihydroxy)polydiméthylsiloxane

de viscosité 100 mPa.s à 25 °C en présence de 30 g d'acide dodécylbenzène sulfonique et 50 g de Cémulsol®ON 10/20 qui est un tensio-actif non ionique à savoir un composé polyoxyalkyléné à environ 10 motifs d'oxyde d'éthylène et 20 motifs d'oxyde de propylène.

On arrête la polymérisation en émulsion par neutralisation du catalyseur au moyen de 14,5 g de triéthanolamine, quand la viscosité de l'huile atteint 300 000 mPa.s à 25 °C.

L'émulsion (A) obtenue présente un extrait sec de 60 %.

On incorpore sous agitation pendant 10 minutes, pour chaque additif à 158 parties d'émulsion (A) :

- 7 parties d'une émulsion de polyacétate de vinyle filmogène à une température supérieure à 15 °C, commercialisée par RHONE-POULENC sous la marque RHODOPAS A015, ayant les caractéristiques suivantes :

extrait sec : 62 %

viscosité à 25 °C : 3 500 mPa.s

diamètre des particules bipopulées : 0,1-0,3 µm et 1,5-3 µm

- 2,2 parties de solution de potasse à 50 %,

- 7 parties d'une résine silicone hydroxylée introduite telle quelle, ayant 2,2 % en poids de groupe hydroxyle constituée de 70 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ et 30 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. Cette résine est soluble dans le toluène, présente une masse moléculaire d'environ 1 300 et un rapport molaire $\text{CH}_3/\text{Si} = 1,77$,

- 2,6 parties d'émulsion aqueuse à 37 % en poids de dilaurate de di n-octyl étain,

- 100 parties de CaCO_3 de précipitation, de granulométrie moyenne nanomètres.

On homogénéise le mélange final encore 30 minutes sous une pression réduite de 1,33 KPa.

La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 75 % et un pH de 9.

On mesure les propriétés mécaniques et les adhésions selon la méthode décrite à l'exemple 1 ainsi que le seuil d'écoulement en Pa mesuré au rhéomètre CARRIMED®.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

- EXEMPLE COMPARATIF 11 :

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 10 sauf qu'on n'incorpore pas les 7 parties d'émulsion d'alcool polyvinylique. La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 76 % et un pH de 9.

Les propriétés mécaniques et les appréciations de l'adhésion sont indiquées dans le tableau 3 ci-après.

- EXEMPLES 12 ET 13 :

On répète le mode opératoire de l'exemple 10, sauf que l'on introduit respectivement 20 et 40 parties d'émulsion d'alcool polyvinylique.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

	Exemple comparatif 11	Exemple 10	Exemple 12	Exemple 13
	parties en poids	parties en poids	parties en poids	parties en poids
Emulsion (A)	158	158	158	158
RHODOPAS AO15	0	7	20	40
Résine silicone	7	7	7	7
Emulsion de dilaurate de dioctylétain	2,6	2,6	2,6	2,6
CaCO ₃ précipité ($\varnothing \approx 70$ nm)	100	40	100	100
KOH (50 %)	2,2	2,2	2,2	2,2
pH	9	9	9	9
Dureté (Shore A)	34	28	28	28
R/R (MPa)	1,66	1,23	1,35	1,11
A/R (%)	784	687	787	894
Module 100 % (MPa)	0,40	0,32	0,32	0,34
Seuil d'écoulement (Pa)	173	256	334	-
Adhérence sur				
verre :	x	xx	xx	xx
béton :	x	xx	xx	xx

- EXEMPLES 14 A 17 ET EXEMPLES COMPARATIFS 18 ET 19 -

Préparation du broyat (A14) :

On mélange sous agitation :

- 909 parties d'une huile α, ω -dihydroxypolydiméthylsiloxane de viscosité 160 mPa.s à 25 ° C,
- 45,4 parties de tensio-actif non ionique CEMULSOL®NP12 (nonylphénol polyéthoxylé), commercialisé par la Société RHONE-POULENC,
- 45,6 g d'eau distillée ajoutée lentement en 15 minutes.

Le mélange obtenu est passé au broyeur à colloïde et l'on obtient 1 000 parties de broyat.

Préparation de l'émulsion E14 :

A 500 parties du broyat (A14) ainsi obtenu on ajoute : 50 parties d'un latex styrène/acrylate d'alkyle, commercialisé par la Société RHONE-POULENC sous la marque RHODOPAS®DEA913 ayant les caractéristiques suivantes :

- filmogène à une température supérieure à 16 ° C :
- . extrait sec : 38 %
- . taille des particules : 0,05 μ m
- pH = 8,5
- viscosité Brookfield (50 tours/minute) : 250 mPa.s

On ajoute ensuite 67 parties d'eau, puis, très rapidement : 79 parties d'une solution aqueuse à 20 % en poids d'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA). On maintient l'agitation pendant 3 heures, puis on laisse polymériser au repos pendant 21 heures supplémentaires. En fin de polymérisation on neutralise avec 15,9 parties d'une solution aqueuse à 50 % en poids de triéthanolamine pour obtenir l'émulsion E14 dont la composition finale et les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 4 ci-après.

Préparation de l'émulsion E15 :

On dilue 500 parties de broyat (A14) avec 50 parties de latex RHODOPAS®DEA913, puis par 89 parties d'une solution aqueuse à 14,83 en poids de laurylsulfate de sodium et enfin avec 48,4 parties d'eau distillée. Après agitation on introduit 7,6 parties d'une solution aqueuse à 22 % en poids d'acide chlorhydrique (HCl) pour déclencher la polymérisation.

- 5 Après 24 heures au repos à 25 °C, on neutralise par 13,7 g de triéthanolamine à 50 % en poids dans l'eau. La composition finale et les caractéristiques de l'émulsion E15 ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 4 ci-après.

10 Préparation de l'émulsion E16 :

On opère exactement de la même façon que pour préparer l'émulsion E15 sauf que :

- on ajoute 100 parties de RHODOPAS®,
- on n'ajoute pas d'eau distillée.

15

Préparation de l'émulsion E17 :

Elle est obtenue par dilution de l'émulsion (E16) par une quantité adaptée d'eau distillée.

20

Préparation de l'émulsion E18 :

On répète le mode opératoire de préparation de l'émulsion (E14) sauf que l'on n'introduit pas de latex.

25

Préparation de l'émulsion E19 :

On répète le mode opératoire de préparation de l'émulsion (E15) sauf que l'on n'introduit pas de latex.

- 30 Les compositions et les caractéristiques des émulsions E14 à E19 sont rassemblées dans le tableau 4 ci-après. La comparaison des extraits secs et des viscosités correspondantes mesurées au viscosimètre RHEOMAT®30 à 25 °C à un gradient de vitesse de $1s^{-1}$, illustre l'intérêt des émulsions E14 à E17 bipopulées qui permettent d'obtenir des extraits secs élevés, souvent recherchés pour les applications dans le bâtiment, tout en conservant des valeurs de viscosités faibles compatibles avec les procédés de
- 35 préparation de la dispersion finale chargée.

40

45

50

55

TABLEAU 4

EXEMPLE	14	15	16	17	18	19
EMULSION	E14	E15	E16	E17	E18	E19
Compositions : parties en poids						
Huile hydroxylée silicone	652.2	641.3	641	596.5	636.9	637
CEMULSOL NP12	32.6	32	32	29.8	31.8	31.8
Laurylsulfate de sodium	-	18.6	18.7	17.4	-	18.6
DBSA	22.8	-	-	-	22.3	-
HCL pur	-	2.4	2.4	2.2	-	2.4
Triéthanolamine pure	11.4	9.7	9.7	9.0	11.2	9.7
Eau	253.8	225.5	155.2	213.8	297.8	300.5
Latex RHODOPAS DEA913	27.2	70.5	141	131	-	-
Caractéristiques :						
extrait sec mesuré (%) E.S.M.	74.6	73.85	76.3	71	71	71.6
extrait sec calculé (%) E.S.C.	73.0	73.1	75.8	-	-	-
viscosité du polymère silicone (Pa.s)	110	150	90	90	320	220
Viscosité de l'émulsion à 1s ⁻¹ (Pa.s)	28	28	37	14.8	52	50
Rapport E.S.M. viscosité émulsion	2.66	2.64	2.06	4.80	1.36	1.43

- EXEMPLE 20 ET EXEMPLE COMPARATIF 21 : - Formulation des dispersions aqueuses chargées D14 et D18

Préparation de la dispersion D14 :

Dans un malaxeur à bras de type MEILI® de 5 litres on ajoute dans l'ordre les ingrédients suivants, en respectant à chaque introduction d'un nouvel ingrédient, une durée d'incorporation de 10 minutes :

- 134 parties d'émulsion (E14),
- 2 parties d'une solution aqueuse à 50 % en poids de potasse,
- 0,52 partie d'émulsion aqueuse à 37 % en poids de dilaurate de di n-octyl étain,
- 100 parties de CaCO₃ de précipitation, de granulométrie moyenne de 70 nanomètres,
- 7 parties de la même résine silicone hydroxylée que celle utilisée à l'exemple 10.

On homogénéise le mélange final obtenu encore 30 minutes sous une pression réduite de 1,33 KPa.

La composition obtenue est stockée en cartouche étanche à l'air et à température ambiante pendant environ 15 jours. Les propriétés mécaniques sont mesurées en suivant le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que l'on laisse sécher la pellicule d'élastomère pendant 15 jours.

La composition de D14 et ses propriétés mécaniques sont rassemblées dans le tableau 5 ci-après.

Préparation de la dispersion (D18) :

On répète exactement le mode opératoire que celui utilisé pour (D14) sauf que l'on utilise 141 parties d'émulsion (E18).

La composition de D18 et ses propriétés mécaniques sont rassemblées dans le tableau 5 ci-après.

Du tableau 5, il apparaît que l'on obtient avec D14 un élastomère ayant des propriétés mécaniques similaires à celles obtenues à partir de D18.

TABLEAU 5

	EXEMPLE	20	21
5	Composition (en parties en poids)	D14	D18
	Emulsion D14	134	-
	Emulsion D18	-	141
10	Solution KOH à 50 %	2	2
	Emulsion Sn	0,52	0,52
	CaCO ₃	100	100
15	Résine silicone	7	7
	Coulabilité (test BOEING) en mm	0	0
	Dureté SHORE A	30	28
	R/R (MPa)	30	28
20	A/R (%)	678	908
	Module à 100 % (MPa)	0,55	0,40

25

- EXEMPLE 22 :

On prépare une émulsion (A) en introduisant 1 000 g d'une huile α,ω -(dihydroxy)polydiméthylsiloxane de viscosité 100 mPa.s à 25 °C en présence de 30 g d'acide dodécylbenzène sulfonique et 50 g de Cémulsol®ON 10/20, commercialisée par la Société RHONE-POULENC, qui est un tensio-actif non ionique à savoir un composé polyoxyalkyléné à environ motifs d'oxyde d'éthylène et 20 motifs d'oxyde de propylène.

On arrête la polymérisation en émulsion par neutralisation du catalyseur au moyen de 14,5 g de triéthanolamine, quand la viscosité de l'huile atteint 300 000 mPa.s à 25 °C.

L'émulsion (A) obtenue présente un extrait sec de 60 %.

On incorpore sous agitation pendant 10 minutes, pour chaque additif à 158 parties d'émulsion (A) :

- 7 parties d'un latex polystyrène/homopolymère non filmogène, ayant les caractéristiques suivantes :

Extrait sec : 50 %

40 pH : 8

viscosité à 25 °C (50 tours/min) : inférieure à 100 mPa.s

diamètre des particules : $\approx 0,45 \mu\text{m}$

- 2,2 parties de solution de potasse à 50 %,

45 - 7 parties d'une résine silicone hydroxylée introduite telle quelle, ayant 2,2 % en poids de groupe hydroxyle constitué de 70 % en poids de motifs $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ et 30 % en poids de motifs $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. Cette résine est soluble dans le toluène, présente une masse moléculaire d'environ 1 300 et un rapport molaire $\text{CH}_3/\text{Si} = 1,77$,

- 2,6 parties d'émulsion aqueuse à 37 % en poids de dilaurate de di n-octyl étain,

- 100 parties de CaCO_3 de précipitation, de granulométrie moyenne 70 nanomètres.

50 On homogénéise le mélange final encore 30 minutes sous une pression réduite de 1,33 KPa.

La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 75 % et un pH de 8,5.

Après 7 jours de stockage, on étend à la râcle la dispersion suivant une pellicule (film) de 2 mm d'épaisseur qu'on laisse sécher pendant 10 jours à température ambiante (20 °C).

Sur un premier lot de pellicules séchées, on mesure les propriétés mécaniques moyennes suivantes :

55 - la dureté Shore A (DSA) selon la norme ASTM-D-2240,

- la résistance à la rupture (R/R) selon la norme AFNOR-T-46 002 correspondant à la norme ASTM D 412, EN MPa,

- l'allongement à la rupture (A/R) en % selon la norme AFNOR-T 46 002,

- le module élastique (ME) à 100 % d'allongement selon la norme AFNOR-T 46 002, en MPa.
- le seuil d'écoulement en Pa mesuré au Rhéomètre CARRIMED®.

Les propriétés mécaniques obtenues sont rassemblées dans le tableau 6 ci-après.

- 5 Pour apprécier l'adhérence, on dépose sur un support en verre ou en béton, un cordon de dispersion aqueuse de 4 mm d'épaisseur. Après 12 jours on apprécie l'adhérence de l'élastomère formé en tirant manuellement sur le cordon.

Les adhésions ont été qualifiées de trois manières :

- bonne adhérence lorsque le cordon ne peut être décollé de son support (notée ++),
- adhérence moyenne lorsque le cordon est décollé difficilement et par petites surfaces (notée +),
- 10 - absence d'adhérence lorsque le cordon se décolle facilement (notée 0).

Les appréciations de l'adhésion sont rassemblées dans le tableau 6 ci-après.

- EXEMPLE COMPARATIF 23 :

15

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 1 sauf que l'on n'incorpore pas les 7 parties de latex organique. La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 76 % et un pH de 9.

Les propriétés mécaniques et les appréciations de l'adhésion sont indiquées dans le tableau 6 ci-après.

20

- EXEMPLE 24 :

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 22 sauf que l'on incorpore 20 parties de latex organique. La dispersion finale a une teneur en extrait sec de 74 % et un pH de 9.

- 25 Les propriétés mécaniques et les appréciations de l'adhésion sont indiquées dans le tableau 6 ci-après.

- EXEMPLE 25 :

30

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 22 sauf que l'on utilise un latex polystyrène homopolymère non filmogène, commercialisé par la Société RHONE-POULENC, sous la dénomination commerciale RHODOPAS SO51® ayant les caractéristiques suivantes

- extrait sec : 50 %

- pH : 8

35

- viscosité Brookfield à 23 ° C (50 tours/min) : 150 mPa.s

- diamètre des particules : environ 0,16 µm.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7 ci-après.

40

- EXEMPLES 26 ET 27 :

On répète exactement le mode opératoire de l'exemple 25 sauf que l'on introduit respectivement 20 et 40 parties de latex organique RHODOPASS SO51®.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7 ci-après.

45

50

55

TABLEAU 6

	EXEMPLE 22	EXEMPLE 23 COMPARATIF	EXEMPLE 24
	Parties en poids	Parties en poids	Parties en poids
- Emulsion (A)	158	158	158
- Latex organique	7	0	20
- Résine silicone	7	7	7
- Emulsion de dilaurate de dioctylétain	2,6	2,6	2,6
- CaCO ₃ précité (0 = 70 nm)	100	100	100
- KOH (50 %)	2,2	2,2	2,2
- pH	9	9	9
- Dureté (Shore A)	34	34	33
- R/R (MPa)	1,27	1,66	1,37
- A/R (%)	611	784	680
- Module 100 % (MPa)	0,50	0,40	0,52
- Seuil d'écoulement (Pa)	190	174	252
- Adhérence sur verre :	++	+	++
béton :	++	+	++

TABLEAU 7

	EXEMPLE COMPARATIF 23	EXEMPLE 25	EXEMPLE 26	EXEMPLE 27
	parties en poids	parties en poids	parties en poids	parties en poids
Emulsion (A)	158	158	158	158
Latex organique SO51	0	7	20	40
Résine silicone	7	7	7	7
Emulsion de dilaurate de dioctylétain	2,6	2,6	2,6	2,6
CaCO ₃ précipité (0 = 70 nm)	100	100	100	100
KOH (50 %)	2,2	2,2	2,2	2,2
pH	9	9	9	9
Dureté (Shore A)	34	30	30	32
R/R (MPa)	1,66	1,42	1,28	1,31
A/R (%)	784	746	808	904
Module 100 % (MPa)	0,40	0,43	0,43	0,33
Seuil d'écoulement (Pa)	174	261	303	-
Adhérence sur verre :	+	++	++	++
béton :	+	++	++	++

Revendications

1. - Dispersion aqueuse à base de silicone, réticulant en un élastomère par élimination de l'eau dans les

conditions ambiantes, caractérisée en ce qu'elle comporte en poids :

- (A) : 100 parties d'une émulsion, du type huile-dans-l'eau d'un α,ω -(dihydroxy)polydiorganosiloxane, stabilisée par au moins un agent tensio-actif choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques et non-ioniques et leurs mélanges,
- 6 (B) : 2 à 80 parties, de préférence 3 à 40, d'une dispersion aqueuse (latex) d'un (co)polymère organique présentant une taille de particules comprise entre 0,01 et 0,5 μm et un extrait sec compris entre 20 et 70 % en poids,
- (C) : une quantité efficace d'au moins un agent de réticulation,
- (D) : 5 à 200 parties, de préférence 50 à 150, d'une charge minérale non siliceuse,
- 10 (E) : éventuellement 0,01 à 3 parties en poids d'un composé métallique catalytique de durcissement, ladite dispersion ayant une teneur en extrait sec d'au moins 40 %.
2. - Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le (co)polymère organique est issu de la (co)polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi a) les (méth) acrylate d'alkyle, b) les esters α,β -éthyléniquement insaturés d'acides monocarboxyliques dont la partie acide est non polymérisable, c) les
- 15 esters et les hémis-esters d'acides polycarboxyliques α,β -éthyléniquement insaturés, d) les halogénures vinyliques, e) les vinylaromatiques, f) les diènes aliphatiques conjugués, g) les nitriles α,β -éthyléniquement insaturés
3. - Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le (co)polymère organique de la dispersion aqueuse (B) est choisi parmi : les copolymères styrène/acrylate d'alkyle dont le rapport pondéral styrène/acrylate varie entre 30/70 et 70/30, le polyacétate de vinyle homopolymère et le polystyrène
- 20 homopolymère.
4. - Dispersion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le latex B est filmogène ou non-filmogène dans les conditions ambiantes d'utilisation de ladite dispersion
5. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que
- 25 l'agent de réticulation (C) est choisi parmi :
- . la silice colloïdale,
 - . un organosiliconate,
 - . le silicate de soude,
 - . une silice de pyrogénéation ou de précipitation en poudre,
- 30 . une résine silsesquioxane,
- . une résine silicone réactive de faible masse moléculaire présentant des groupes alcoxy et acyloxy,
 - . une résine silicone de haute masse moléculaire insoluble dans le toluène,
 - . résine silicone hydroxylée présentant par molécule, au moins 2 motifs différents choisis parmi ceux de formules : $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ (M), R_2SiO (D), $\text{RSiO}_{1,5}$ (T) et SiO_2 (Q), R étant principalement un radical alkyle en C_1 -
- 35 C_6 , vinyle et trifluoro-3,3,3 propyle et une teneur en poids en groupe hydroxyle comprise entre 0,1 et 10 %, . un silane de formule :
- $$\text{R}_a\text{SiX}_{4-a}$$
- dans laquelle R est un radical organique monovalent, en particulier méthyle ou vinyle, a est 1 ou 0, X est un groupe condensable et/ou hydrolysable choisi parmi les groupes alcoxy, acyloxy, cétiminoxy,
- 40 alkylamino, amido et alcényloxy, et leurs divers mélanges possibles.
6. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'émulsion (A) a une teneur en extrait sec d'au moins 40 % en poids et la dispersion (B) a une teneur en extrait sec comprise entre 20 et 70 % en poids.
7. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle
- 45 présente :
- une première population de particules provenant essentiellement de l'émulsion (A) ayant une granulométrie comprise entre 0,15 μm et 100 μm , et une deuxième population de particules provenant essentiellement de la dispersion (B) ayant une granulométrie comprise entre 0,01 μm et 0,15 μm ,
 - un extrait sec supérieur à 60 % en poids,
- 50 - une viscosité à 25 °C inférieure à 50 000 mPa.s mesurée à un gradient de vitesse de $1.\text{s}^{-1}$ avant l'incorporation des charges (D).
8. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la charge (D) est choisie parmi la silice colloïdale, les silices de pyrogénéation, les silices de précipitation, les terres de diatomées, le quartz broyé, le carbonate de calcium, le noir de carbone, le dioxyde de titane,
- 55 l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le borax hydraté, la vermiculite non expansée, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte et leurs divers mélanges possibles.
9. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la

charge (D) est du carbonate de calcium de précipitation dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 μm .

10. - Dispersion aqueuse selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé métallique (E) est un sel d'organoétain se trouvant sous forme d'une émulsion aqueuse.

5 11. - Procédé de préparation d'une dispersion aqueuse telle que définie dans les revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on introduit, dans l'ordre sous agitation à température ambiante, l'émulsion (A), la dispersion (B), l'agent de réticulation (C), le catalyseur (E) et la charge (D).

12. - Utilisation d'une dispersion aqueuse telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, comme peinture, comme revêtement de bouchons de liège et dans des compositions cosmétiques.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 90 42 0169

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL5)
Y	CH-A- 618 462 (SAX-FARBEN AG) * Revendication 1; exemples 1-3; page 3 *	1	C 08 J 3/03 C 08 L 83/04 C 08 K 13/02 C 09 D 183/04
Y	EP-A-0 117 608 (DOW CORNING) * Revendications 1,3,4,5,6; page 1, lignes 4-8; page 11, lignes 5-18,26-33; page 12, lignes 1-5; page 13, lignes 14-24 *	1	
Y	EP-A-0 169 098 (RHONE-POULENC) * Revendications 1,2 *	1	
Y	EP-A-0 049 026 (DOW CORNING) * Revendications 1,3,9,10; page 10, paragraphe 2 *	1	
A	EP-A-0 117 607 (DOW CORNING) * Revendication 1 *	1	
A	FR-A-1 505 881 (DOW CORNING) * Résumé points 1,4,5,6,7 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5) C 08 L C 08 K C 08 J C 09 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16-10-1990	Examinateur DEPIJPER R.D.C.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			